



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Docket: KATA-187

Applicant : Shigeo NISHIGUCHI et al.  
Serial No. : 10/721,429  
Filed : 11/26/2003  
For : CATIONIC COATING COMPOSITION AND COATING  
FILM-FORMING METHOD

**CLAIM FOR PRIORITY**

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22202

Sir:

A Claim is hereby made for priority under the International Convention and, in accordance with the requirements of Rule 55, one certified copy of the following two applications are made of record:

<u>Number</u>	<u>Filed In</u>	<u>Date</u>
2002-342745	Japan	1/22/2003
2003-389926	Japan	11/19/2003

Respectfully submitted,

Feb. 4, 2004  
Date

Virgil H. Marsh  
Virgil H. Marsh  
Reg. No. 23,083

Fisher, Christen & Sabol  
1725 K Street, N.W.  
Suite 1108  
Washington, D.C. 20006  
Telephone: 202 659-2000  
Facsimile: 202 659-2015

10/721,429

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

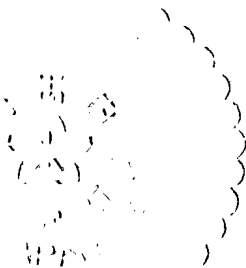
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 8 9 9 2 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 8 9 9 2 6 ]

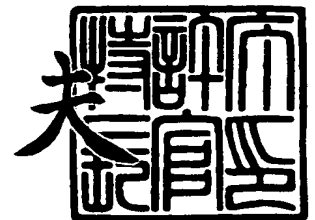
出 願 人                      関 西 ペ イ ン ト 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 11186  
【あて先】 特許庁長官  
【国際特許分類】 C09D 5/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内  
    【氏名】 西口 滋朗  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内  
    【氏名】 神門 孝司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内  
    【氏名】 飯島 英基  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内  
    【氏名】 嶋崎 昭彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内  
    【氏名】 平木 忠義  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001409  
    【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社  
    【代表者】 世羅 勝也  
【代理人】  
    【識別番号】 100079256  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 片桐 光治  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-342745  
    【出願日】 平成14年11月26日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 015956  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) を含有するカチオン性塗料組成物。

**【請求項 2】**

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) が、エポキシ当量 180～2500 のエポキシ樹脂 (a) に、不飽和基含有化合物 (b)、及びカチオン性基含有化合物 (c) を反応させて得られることを特徴とする請求項 1 に記載のカチオン性塗料組成物。

**【請求項 3】**

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) の不飽和基当量が 6000 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカチオン性塗料組成物。

**【請求項 4】**

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) におけるエポキシ樹脂 (a) が、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られることを特徴とする請求項 1 に記載のカチオン性塗料組成物。

**【請求項 5】**

さらに重合性不飽和基含有化合物 (D) を含有する請求項 1 に記載のカチオン性塗料組成物。

**【請求項 6】**

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のカチオン性塗料組成物がカチオン電着塗料であって、該カチオン電着塗料を電着塗装して得られた電着塗膜に光照射と加熱を施こして硬化単独塗膜を得る単独塗膜形成方法。

**【請求項 7】**

以下の工程 1～工程 4、

工程 1：被塗物に、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のカチオン性塗料組成物を塗装してカチオン性塗膜を形成する工程、

工程 2：工程 1 で形成されたカチオン性塗膜に光照射する工程、

工程 3：中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成する工程、

工程 4：カチオン性塗膜と中塗り塗膜、及び／又は上塗り塗膜との複層塗膜を同時に加熱して硬化させる工程、  
よりなる複層塗膜形成方法。

**【請求項 8】**

請求項 7 の工程 1 においてカチオン性塗膜形成後、60～120℃の温度でプレヒートを行うことを特徴とする請求項 7 に記載の複層塗膜形成方法。

**【請求項 9】**

該カチオン性塗料組成物がカチオン電着塗料である請求項 7 に記載の複層塗膜形成方法。

**【請求項 10】**

請求項 6～9 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる塗装物品。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】カチオン性塗料組成物及び塗膜形成方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、1. カチオン性塗料組成物、2. カチオン電着塗膜に光照射と加熱によって硬化単独塗膜を得る単独塗膜形成方法、3. カチオン性塗膜に光照射のみを施し、次いで中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成し、得られた複層塗膜を同時に熱硬化することよりなる複層塗膜形成方法、4. 上記方法により得られた塗装物品に関する。

## 【背景技術】

【0002】

自動車塗装分野においても生産コスト最適化面、環境対応面等の各視点から、さまざまな開発や取り組みがなされている。

【0003】

生産コスト最適化面としては、ユーザーに安価な製品を提供するために、自動車ボディの生産工程の見直し（例えば、省工程、省エネルギー、省スペース、タクトアップ、プラスチック部品と鋼板の一体化塗装）、材料の低コスト化などの製造原価改善に関する取り組みが行われている。

【0004】

環境対応面としては、乾燥炉からの排気ガス、ヤニ、ススの低減、VOC（揮発性有機物質）低減のための中／上塗り塗料の水性化、粉体化や中塗りレスといった生産環境面での検討や、電着塗膜から鉛、錫フリー化といった製品環境面で有害金属フリー化などが進められている。

【0005】

従来の発明に工程短縮、省エネルギー化を目的に、カチオン電着塗料組成物を塗装後、中塗り塗料をウェットオンウェットでの塗装が試みられている（特許文献1参照）。

【0006】

しかしカチオン電着塗膜の上に中塗り塗料をウェットオンウェットで塗装するため、電着塗膜と中塗り塗膜の混層が生じ、仕上がり性や防食性が低下する。

【0007】

またビスフェノールA型エポキシジ（メタ）アクリレートなどを含有し、光重合反応によって硬化塗膜を得る光硬化型の自動車補修用パテに関する発明がある（特許文献2参照）。しかし光硬化だけでは十分な硬化性を得るに至らず、仕上がり性や防食性が不十分であった。

【0008】

また光に反応する官能基を持ったアクリル樹脂と、熱硬化性の硬化剤を含有した塗料に関する発明がある（特許文献3参照）。しかし本塗料系では電着塗装をすることはできず、またアクリル樹脂では防食性が不十分であった。

【0009】

このような背景から生産コスト最適化、例えば、電着塗膜の加熱乾燥炉や加熱工程を省略した工程短縮や省エネルギー化が可能で防食性、仕上がり性が良好なカチオン性塗料組成物、さらには中塗り塗料や上塗り塗料を使用する複層塗膜形成方法が求められてきた。

【特許文献1】国際公開第99/125660号公報

【特許文献2】特開平9-241533号公報

【特許文献3】特開平1-11169号公報。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、省工程をはじめ、生産コスト最適化、環境対策などを考慮したカチオン性塗料組成物、該組成物を使用する単独電着塗膜または複層塗膜の形成方法の提供することを

目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決すべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) を含有するカチオン性塗料組成物、カチオン電着塗料の塗膜に光照射と加熱によって硬化単独塗膜を得る単独塗膜形成方法、また該カチオン性塗料組成物のカチオン性塗膜に光照射のみを施し、次いで中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料を塗装して得た複層塗膜を同時に熱硬化してなる複層塗膜形成方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、

1. 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) を含有するカチオン性塗料組成物、 2. 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) が、エポキシ当量 180～2500 のエポキシ樹脂 (a) に、不飽和基含有化合物 (b)、及びカチオン性基含有化合物 (c) を反応させて得られることを特徴とする 1 項に記載のカチオン性塗料組成物、

3. 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) の不飽和基当量が 6000 以下であることを特徴とする 1 項に記載のカチオン性塗料組成物、

4. 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) におけるエポキシ樹脂 (a) が、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られることを特徴とする 1 項に記載のカチオン性塗料組成物、

5. さらに重合性不飽和基含有化合物 (D) を含有する 1 項に記載のカチオン性塗料組成物、

6. 1 項～5 項のいずれか 1 項に記載のカチオン性塗料組成物がカチオン電着塗料であって、該カチオン電着塗料を電着塗装して得られた電着塗膜に光照射と加熱を施こして硬化単独塗膜を得る単独塗膜形成方法、

7. 以下の工程 1～工程 4、

工程 1: 被塗物に、1～5 項のいずれか 1 項に記載のカチオン性塗料組成物を塗装してカチオン性塗膜を形成する工程、

工程 2: 工程 1 で形成されたカチオン性塗膜に光照射する工程、

工程 3: 中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成する工程、

工程 4: カチオン性塗膜と中塗り塗膜、及び／又は上塗り塗膜との複層塗膜を同時に加熱して硬化させる工程、

よりなる複層塗膜形成方法。

8. 7 項の工程 1 においてカチオン性塗膜形成後、60～120℃の温度でプレヒートを行うことを特徴とする請求項 7 に記載の複層塗膜形成方法。

9. 該カチオン性塗料組成物がカチオン電着塗料である 7 項記載の複層塗膜形成方法。

10. 6～9 項のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる塗装物品に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明のカチオン性塗料組成物によって、例えば、平板や棒状のフレームなどの部品ラインにおいては、電着塗膜の架橋反応に光と熱を併用することで、工程短縮や省エネルギーが可能となった。それに伴って乾燥炉からの排気ガス、ヤニ、ススの低減などが可能となった。

また本発明の複層塗膜形成方法は、カチオン性塗膜と中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜との混層などがなく仕上がり性や防食性が良好で、かつカチオン性塗膜の焼付けを省略できるので工程短縮、省エネルギー化などが達成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、生産コスト最適化、例えば、電着塗膜の加熱乾燥炉や加熱工程を省略した工程短縮や省エネルギー化、環境対策面からは乾燥炉からのヤニ、ススを低減することが可能で防食性や仕上り性が良好なカチオン性塗料組成物、カチオン電着塗料の単独塗膜を光照射と加熱によって硬化させる単独塗膜形成方法、該カチオン性塗料組成物の塗膜に光照射のみを施し、中塗り塗料及び／又は上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成し、得られた複層塗膜を同時に加熱して硬化させる複層塗膜形成方法に関し、以下に詳細に説明する。

#### 【0015】

##### カチオン性塗料組成物

本発明のカチオン性塗料組成物は、不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂（A）、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤（B）、光重合開始剤（C）を含有する。さらには重合性不飽和基含有化合物（D）を含有することもできる。

#### 【0016】

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂（A）：

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂（A）におけるエポキシ樹脂（a）は、塗膜の防食性等の観点から、特に、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリン、例えば、エピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂が好適である。

#### 【0017】

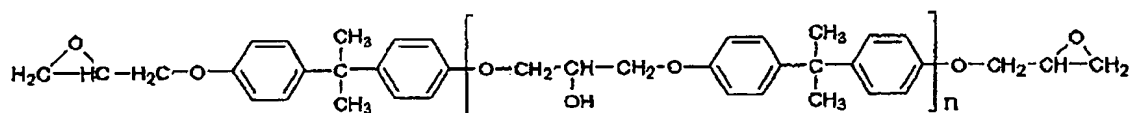
該エポキシ樹脂の製造のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2-プロパン（ビスフェノールA）、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル）-2, 2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノールS）、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。

#### 【0018】

また、ポリフェノール化合物とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂としては、中でも、ビスフェノールAから誘導される下記式

#### 【0019】

##### 【化1】



#### 【0020】

ここで  $n = 0 \sim 8$  で示されるものが好適である。

#### 【0021】

エポキシ樹脂（a）は、一般に180～2,500、好ましくは200～2,000であり、さらに好ましくは400～1,500の範囲内のエポキシ当量を有することができ、また、一般に少なくとも200、特に400～4,000、さらに特に800～2,500の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。

#### 【0022】

かかるエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）からエピコート828EL、同左1002、同左1004、同左1007なる商品名で販売されているものが挙げられる。

#### 【0023】

不飽和基含有化合物（b）：

不飽和基は、不飽和基含有化合物（b）をエポキシ樹脂（a）に付加することによりエポキシ樹脂に導入することができる。

## 【0024】

上記、不飽和基含有化合物 (b) としては、カルボキシル基含有不飽和モノマー (例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など)、あるいは水酸基含有不飽和モノマー (例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとカプロラクトンとの付加物 (例えば、ダイセル化学社製の商品名、プラクセルFA-2、FM-3等))、これらとジイソシアネート化合物 (例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルイソシアネートなど) との付加物を挙げることができる。このうち合成上の自由度から、ジイソシアネート化合物とのモノ付加物であることが好ましい。

## 【0025】

カチオン性基含有化合物 (c) :

カチオン性基含有化合物 (c) は、カチオン性基、例えば、アミノ基、アンモニウム塩基、スルホニウム塩基、ポスホニウム塩基などを含有する化合物であるが、この中でも水分散性を考慮した場合、アミノ基が好適であり、このアミノ基含有化合物をエポキシ樹脂に付加することによりエポキシ樹脂に導入することができる。

## 【0026】

アミノ基含有化合物は、エポキシ樹脂基体にアミノ基を導入して、該エポキシ樹脂をカチオン化するためのカチオン性付与成分であり、エポキシ基と反応する活性水素を少なくとも1個含有するものが用いられる。

そのような目的で使用されるアミノ基含有化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなどのモノー、もしくはジールキルアミン;

モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ (2-ヒドロキシプロピル) アミン、ジ (2-ヒドロキシプロピル) アミン、トリ (2-ヒドロキシプロピル) アミン、モノメチルアミノエタノール、モノエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン;

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアルキレンポリアミン及びこれらのポリアミンのケチミン化物; エチレンイミン、プロピレンイミンなどのアルキレンイミン; ピペラジン、モルホリン、ピラジンなどの環状アミンなどが挙げられる。

## 【0027】

エポキシ樹脂 (a) に対する、不飽和基含有化合物 (b)、カチオン性基含有化合物 (c) の各反応成分の割合は、厳密に制限されるものではなく、塗料組成物の用途に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂 (a)、不飽和基含有化合物 (b)、カチオン性基含有化合物 (c) の固形分合計を基準にして、エポキシ樹脂 (a) が50~90重量%、好ましくは55~85重量%、不飽和基含有化合物 (b) が0.5~30重量%、好ましくは1~25重量%、カチオン性基含有化合物 (c) が3~30重量%、好ましくは5~30重量%の範囲がよい。

## 【0028】

上記の付加反応は、通常、適当な溶媒中で、約80~約170℃、好ましくは約90~約150℃の温度で1~6時間程度、好ましくは1~5時間程度行うことができる。上記の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素系;

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系; アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系; ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系; メタノール、エタノール、n-プロパノール



、i s o-プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

#### 【0029】

このようにして得た不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) は、不飽和基当量が 6000 以下、好ましくは 500 ~ 5,000 であることがよい。また不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A) として可塑化変性されていても良い。エポキシ樹脂の可塑化変性剤としてはエポキシ樹脂との相溶性があり、かつ疎水性のものが好ましい。

#### 【0030】

変性量としては可塑化に必要な最少量に留める必要があり、エポキシ樹脂 100 重量部に対し 3 ~ 40 重量部、さらには 5 ~ 30 重量部が好ましい。好ましい変性剤の例としては、エポキシ基との反応性を有するキシレンホルムアルデヒド樹脂やポリカプロラクトンポリオールが挙げられる。

#### 【0031】

##### ブロック化ポリイソシアネート架橋剤 (B)

上記のブロック化ポリイソシアネート架橋剤 (B) は、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤とのほぼ化学理論量での付加反応生成物である。ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (通常「MDI」と呼ばれる)、クルード MDI、ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のポリイソシアネート化合物；

これらのポリイソシアネート化合物の環化重合体、イソシアネートビュレット体；これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることができる。これらはそれぞれ単独で又は 2 種以上組合わせて使用することができる。

#### 【0032】

一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロック化ポリイソシアネート化合物は常温において安定であるが、塗膜の焼付け温度 (通常約 100 ~ 200 °C) に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。

#### 【0033】

このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

#### 【0034】

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B) の比率は、不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B) の固形分合計を基準にして、樹脂 (A) が 50 ~ 90 重量%、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B) が 10 ~ 50 重量%の範囲が好ましい。

#### 【0035】

光重合開始剤 (C) : 光重合開始剤 (C) としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベン

ジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシフォスフィンオキサイド、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロ)-S-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンなどが挙げられる。

#### 【0036】

具体的には、商品名として例えば、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950(以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名)、イルガキュア184、イルガキュア819、イルガキュア261(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、SP-150、SP-170(以上、旭電化工業株式会社製、商品名)、CG-24-61(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、DAICAT-II(ダイセル化学工業社製、商品名)、CI-2734、CI-2758、CI-2855(以上、日本曹達社製、商品名)、PI-2074(ローヌプーラン社製、商品名、ペンタフルオロフェニルボレートトルイルクミルヨードニウム塩)、FFC509(3M社製、商品名)、BBI102(ミドリ化学社製、商品名)等が挙げられる。

#### 【0037】

これらの光重合開始剤(C)は、単独で又は2種類以上を組合せて使用でき、その配合量は不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂(A)、ブロック化ポリイソシアネート化合物(B)の固形分合計に対して、光重合開始剤(C)が0.1~15重量%、好ましくは0.2~10重量%の範囲内が光硬化性の点から好ましい。

#### 【0038】

また、上記光ラジカル重合開始剤による光重合反応を促進させるため、光増感促進剤を光重合開始剤と併用してもよい。併用し得る光増感促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の3級アミン系、トリフェニルホスフィン等のアルキルフォスフィン系、 $\beta$ -チオジグリコール等のチオエーテル系などが挙げられる。

#### 【0039】

これらの光増感促進剤はそれぞれ単独で又は2種類以上を組合せて使用でき、その配合量は不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂(A)、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤(B)の固形分合計に対して0~5重量%の範囲内が好ましい。

#### 【0040】

重合性不飽和基含有化合物(D)：

カチオン性塗料組成物には、さらに重合性不飽和基含有化合物(D)を併用することができる。そのような重合性不飽和基含有化合物(D)としては、1分子中にラジカル重合性不飽和基を1個以上有する化合物であり、硬化性の観点から、2個以上有するのが好ましい。

#### 【0041】

化合物(D)の具体例としては、例えば、1官能重合性モノマーとして、例えば、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキセニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒ

ドロフルフリル (メタ) アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、アロニックスM110 (東亜合成)、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルロリン、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

#### 【0042】

2官能重合性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、カヤラッドHX-220, 620, R-604, MANDA

(以上日本化薬)、フォトマー3016 (コグニス株式会社製、商品名、エポキシオリゴマー) などが挙げられる。

#### 【0043】

3官能以上の重合性モノマーとして、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。光硬化性、耐すり傷性等から2官能以上の重合性モノマーを使用するのが好ましい。これらの化合物は1種または2種以上併用して使用することができる。

#### 【0044】

不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B)、重合性不飽和基含有化合物 (D) の比率は、不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B)、重合性不飽和基含有化合物 (D) の固形分合計を基準にして、樹脂 (A) が20~90重量%、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (B) が5~45重量%、重合性不飽和基含有化合物 (D) が0~45重量%の範囲が好ましい。

#### 【0045】

カチオン性塗料組成物は、その組成中の不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 (A)、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C)、場合によっては重合性不飽和基含有化合物 (D) や添加剤を混合し、十分に攪拌した後、通常水性媒体中において、水溶性の酸で中和し、該エポキシ樹脂を水溶化ないし水分散化することによって得たカチオン電着塗料として用いられることが好ましい。

#### 【0046】

上記、中和のための酸として、好ましい例は、有機カルボン酸が挙げられ、特に、酢酸、ギ酸、又はこれらの混合物が好適である。また有機カルボン酸を中和に用いることによって、形成される塗料組成物の仕上がり性、つきまわり性、塗料の安定性が向上する。

#### 【0047】

本発明のカチオン性塗料組成物には、防錆剤としてビスマス化合物を含有せしめることができる。配合しうるビスマス化合物の種類には特に制限はなく、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどの無機ビスマス化合物が挙げられる。特に、これらの中でも水酸化ビスマスが好ましい。

#### 【0048】

また、ビスマス化合物として、2種以上の有機酸と上記の如きビスマス化合物とを反応させることによって製造され且つ該有機酸の少なくとも1種が脂肪族ヒドロキシカルボン酸である有機酸ビスマス塩を使用することもできる。

該有機酸ビスマス塩の製造に用いうる有機酸としては、例えば、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、ジヒドロキシコハク酸、トリヒドロキシコハク酸、メチルマロン酸、安息香酸、クエン酸などが挙げられる。

#### 【0049】

上記の無機ビスマス化合物及び有機酸ビスマス塩はそれぞれ単独で使用する、又は2種以上併用してもよい。

#### 【0050】

本発明のカチオン性塗料組成物におけるこれらのビスマス化合物の含有量は厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料中の樹脂固形分100重量部あたりのビスマス含有量が0～10重量%、好ましくは0.05～5重量%の範囲内となるようにするのが適当である。

#### 【0051】

本発明のカチオン性塗料組成物は、さらに、場合により、硬化触媒として錫化合物を含有することができる。該錫化合物としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどのジアルキル錫の脂肪族または芳香族カルボン酸塩等を挙げることができ、このうち低温硬化性の点からジアルキル錫芳香族カルボン酸塩などが好適である。

#### 【0052】

本発明のカチオン性塗料組成物におけるこれらの錫化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料中の樹脂固形分100重量部あたりの錫含有量が0.01～8.0重量部、好ましくは0.05～5.0重量部の範囲内になるようにするのが好適である。

#### 【0053】

カチオン性塗料組成物には、さらに必要に応じて、キシレン樹脂、アクリル樹脂などの改質用樹脂を配合したカチオン性塗料組成物であることが好ましい。また、必要に応じて着色顔料、体質顔料、防錆顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。塗装方法は、カチオン電着塗装の他に、スプレー塗装方法、静電塗装方法などで塗膜を形成することができる。

#### 【0054】

カチオン電着塗装は、一般には、固形分濃度が約5～40重量%、好ましくは15～25重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～9.0の範囲内に調整し、電着浴を、通常、浴温15～35℃に調整し、負荷電圧100～400Vの条件で行うことができる。

#### 【0055】

膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて10～40μm、特に15～35μmの範囲内が好ましい。塗膜の乾燥に関しては、1. 光照射して

加熱するカチオン性塗膜の硬化、2. 加熱して光照射するカチオン性塗膜の硬化、3. 光照射と加熱を同時に行ってカチオン性塗膜の硬化、4. 光照射のみを行なったカチオン性塗膜と中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜との複層塗膜を加熱して同時に硬化させる方法のいずれかによって塗膜を硬化することができる。

#### 【0056】

光硬化は、波長としては、通常、200～450 nmの紫外線を照射して塗膜を硬化させる。紫外線は、光重合開始剤の種類に応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。塗膜への紫外線照射条件は、通常、線量が100～5,000 mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは500～3,000 mJ/cm<sup>2</sup>となる範囲が適している。照射時間としては、数分程度で塗膜を硬化することができる。

#### 【0057】

加熱硬化は、被塗物表面で一般に約120～約200℃、好ましくは約130～約180℃の範囲内の温度が適しており、焼き付け時間は5～60分程度、好ましくは10～30分程度とすることができる。

#### 【0058】

また加熱硬化に関しては、次に述べるような中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を塗り重ね複層の塗膜を同時に加熱硬化する塗膜形成方法によっても行うことができる。

#### 【0059】

##### 塗膜形成方法

光照射のみを行なったカチオン性塗膜と中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜との複層塗膜を加熱して同時に硬化させることよりなる複層塗膜形成方法について詳細に述べる。

上記複層塗膜形成方法は下記工程1～4：すなわち、工程1：被塗物に、カチオン性塗料組成物のカチオン性塗膜を形成する工程、工程2：工程1で得たカチオン性塗膜に光照射する工程、工程3：さらに中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成する工程、工程4：カチオン性塗膜と中塗り塗膜、及び／又は上塗り塗膜との複層塗膜を同時に加熱することにより硬化させる工程よりなる。

#### 【0060】

以下工程1～4についてさらに説明する。

工程1：カチオン性塗料組成物を塗装する工程である。カチオン性塗料組成物がカチオン電着塗料である場合には、被塗物として、例えば、鉄、アルミニウム、錫、亜鉛ならびにこれらの金属を含む合金などの自動車ボディ、部品、電気製品、建材などにカチオン電着塗装が施される。これらの導電性被塗物は、電着塗料を塗装する前にリン酸亜鉛などの表面処理を施しておくことが防食性の向上に好ましい。

電着塗装後の電着塗膜は、水洗後、乾燥するために60～120℃の温度でのプレヒート、または室温でのセッティング、エアブローなどを施すことが、仕上がり性及防食性の向上に好ましい。

#### 【0061】

工程2：工程1のカチオン性塗膜に光照射して架橋させる工程である。波長としては、通常、200～450 nmの紫外線を照射してカチオン性塗膜を硬化させる。紫外線は、光重合開始剤の種類に応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。カチオン性塗膜への紫外線照射条件は、通常、線量が100～5,000 mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは500～3,000 mJ/cm<sup>2</sup>となる範囲が適している。照射時間としては、数分程度でカチオン性塗膜を硬化できる。

#### 【0062】

工程3：中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料を塗装して中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成する工程である。中塗り塗料や上塗り塗料は、水性、粉体又は有機溶剤型のもの

を塗装する工程であるが、環境対策からカルボキシル基や水酸基を含有するアクリル樹脂やポリエステル樹脂などの水分散体、又はエマルジョンからなる水性塗料であることが好ましく、通常、水性の中塗り塗料や水性の上塗り塗料はアニオン型であるが、カチオン性塗膜に光照射して乾燥することによって、カチオン性塗膜と中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜とが混層したり凝集したりすることなく、より仕上がり性が良好な中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜を形成することができる。

上記水性塗料の基体樹脂は、水酸基及びカルボキシル基を含有する限り従来公知のものを広く使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、珪素含有樹脂等々が挙げられる。上記基体樹脂の水酸基価及び酸価は特に制限されるものではないが、水酸基価が30～200 mg KOH/g、特に50～150 mg KOH/g、酸価が10～100 mg KOH/g、特に15～75 mg KOH/g、数平均分子量は、通常1,000～100,000程度、好ましくは5,000～50,000程度が適している。

#### 【0063】

上記基体樹脂と組合せて使用される架橋剤としては、具体的にはメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等やこれらのメチロール化物等、メチロール化物の一部又は全部を炭素数1～8のモノアルコールでエーテル化したエーテル化アミノ樹脂、ブロック化イソシアネートを使用することもできる。

上記水性塗料には、更に必要に応じて着色顔料、体質顔料、紫外線吸収剤等を適宜配合することもできる。顔料の配合量は、基体樹脂と架橋剤の合計100重量部当たり0～150重量部とすることが好ましい。

#### 【0064】

中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料の調整は、基体樹脂及び架橋剤を水と混合し、分散させることにより容易に調製される。水との混合割合も特に限定されるものではないが、塗装時の固形分が15～60重量%となるように両者を混合するのがよい。上塗り塗料には、更に必要に応じて着色顔料、メタリック顔料、体質顔料、紫外線吸収剤等を適宜配合することもできる。

#### 【0065】

上記の中塗り塗料、及び／又は上塗り塗料の塗装は、それぞれ1層以上を塗装することができ、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装（静電印加してもよい）などの方法によって膜厚が約10～50  $\mu$ mとなるように塗装される。

#### 【0066】

工程4：カチオン性塗料組成物によるカチオン性塗膜と中塗り塗膜、及び／又は上塗り塗膜とからなる複層塗膜を同時に加熱し硬化させる工程である。加熱温度は、約100～200℃、好ましくは約120～180℃の範囲、加熱時間は1～120分間、好ましくは10～30分間が好ましい。

加熱手段としては、特にこだわらず、電気炉、ガス炉などの直接、または間接の熱風乾燥方法、赤外線や遠赤外線による加熱方法、高周波による誘導加熱方法によるものが挙げられ、ゴミやホコリ対策として赤外線や遠赤外線による加熱方法を行った後、熱風乾燥方法などで加熱して、カチオン性塗膜と中塗り塗膜、及び／又は上塗り塗膜とからなる複層塗膜を形成することができる。

#### 【実施例】

#### 【0067】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

#### 【0068】

製造例1 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂No. 1

エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名、エポキシ樹脂）1010gにビスフェノールA390g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量800になるまで反応させた。

次に、アクリル酸36g、ヒドロキノン0.1g、ジエタノールアミン105g及び

ジエチレントリアミンのケチミン化物 65 g を加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセルソルブ 347 g を加え、アミン価 50 mg KOH/g、不飽和当量 3100、固形分 80% の不飽和基含有カチオン性エポキシ樹脂 No. 1 を得た。

#### 【0069】

製造例 2 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂 No. 2

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えた内容積 2 リットルのセパラブルフラスコに 50%ホルマリン 240 g、フェノール 55 g、98%工業用硫酸 101 g 及びメタキシレン 212 g を仕込み、84~88℃で4時間反応させる。反応終了後、静置して樹脂相と硫酸水相とを分離した後、樹脂相を 3 回水洗し、20~30 mmHg/120~130℃の条件で 20 分間未反応メタキシレンをストリップングして、粘度 1050 センチポイズ (25℃) のフェノール変性のキシレンホルムアルデヒド樹脂 240 g を得た。

次に、別のフラスコでエピコート 828 EL (ジャパンエポキシレジン (株) 製、商品名、エポキシ樹脂 エポキシ当量 190 分子量 350) 1000 g にビスフェノール A 400 g 及びジメチルベンジルアミン 0.2 g を加え、130℃でエポキシ当量 750 になるまで反応させた。

次いで、フェノール変性のキシレンホルムアルデヒド樹脂を 200 g、アクリル酸 36 g、ハイドロキノ 0.1 g、ジエタノールアミンを 95 g 及びジエチレントリアミンのケチミン化物を 65 g 加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセルソルブ 394 g を加え、アミン価 41 mg KOH/g、不飽和当量 3500、樹脂固形分 80% の不飽和基含有カチオン性エポキシ樹脂 No. 2 を得た。

#### 【0070】

製造例 3 アミノ基含有エポキシ樹脂の製造

エピコート 828 EL (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名、エポキシ樹脂) 1010 g に、ビスフェノール A 390 g 及びジメチルベンジルアミン 0.2 g を加え、130℃でエポキシ当量 800 になるまで反応させた。

次に、ジエタノールアミン 160 g 及びジエチレントリアミンのケチミン化物 65 g を加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセルソルブ 355 g を加え、アミン価 67 mg KOH/g、固形分 80% のアミノ基含有エポキシ樹脂を得た。

#### 【0071】

製造例 4 硬化剤 No. 1 の製造

反応容器に、イソホロンジイソシアネート 22 g、メチルイソブチルケトン 99 g を加え 50℃に昇温した。さらにメチルエチルケトキシム 174 g をゆっくり加えた後、60℃に昇温した。

この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、固形分 80% の硬化剤 No. 1 を得た。

#### 【0072】

製造例 5 エマルション No. 1 の製造

不飽和基含有カチオン性エポキシ樹脂 No. 1 を 100 g (樹脂固形分で 80 g)、硬化剤 No. 1 を 25 g (樹脂固形分で 20 g)、イルガキュア 184 (注2) 3 g、イルガキュア 819 (注3) 5 g、10%酢酸を 15 g 配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水 170 g を強く攪拌しながら約 15 分かけて滴下し、固形分 34% のエマルション No. 1 を得た。

#### 【0073】

製造例 6~9 エマルション No. 2~No. 5 製造

製造例 5 と同様の操作にて、表 1 に示す配合にてエマルション No. 2~No. 5 を得た。表 1 中、カッコ内は固形分量を示す。

#### 【0074】

【表 1】

表 1

	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9
エマルション	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
不飽和基含有カチオン性 エポキシ樹脂 No. 1	100 (80)		62.5 (50)		
不飽和基含有カチオン性 エポキシ樹脂 No. 2		100 (80)			
フォトマー3016 (注1)			30 (30)		
アミノ基含有エポキシ樹脂				100 (80)	87.5 (70)
硬化剤	25 (20)	25 (20)	27.5 (20)	25 (20)	37.5 (30)
イルガキュア184 (注2)	3	3	3	3	0
イルガキュア819 (注3)	5	5	5	5	0
10%酢酸	15	15	15	15	15
脱イオン水	170	170	175	170	154
34%エマルション	318 (108)	318 (108)	318 (108)	318 (108)	294 (100)

## 【0075】

(注1) フォトマー3016 (コグニス社製、商品名、エポキシオリゴマー)

(注2) イルガキュア184 (チバガイギー株式会社製、商品名、光重合開始剤)

(注3) イルガキュア819 (チバガイギー株式会社製、商品名、光重合開始剤)。

## 【0076】

製造例10 顔料分散ペーストの製造

60%の第4級塩化エポキシ樹脂5.83部(固形分3.5部)、チタン白5部、及び水酸化ビスマス2.0部に脱イオン水6.3部を加え、十分に攪拌して、固形分55%の顔料分散ペーストを得た。

## 【0077】

実施例1

エマルションNo.1 294部(固形分100部)に、顔料分散ペースト11.5部(6.3部)、及び脱イオン水226部を加えて固形分20%のカチオン電着塗料No.1を得た。

## 【0078】

実施例2～4および比較例1～3

実施例1と同様にして、固形分20%のカチオン電着塗料No.2～No.7を得た。配合を表2に示す。表2中、カッコ内は固形分量を示す。

## 【0079】



【表 2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
カチオン電着塗料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
エマルション No. 1 固形分 34%	318 (108)			318 (108)			
エマルション No. 2 固形分 34%		318 (108)					
エマルション No. 3 固形分 34%			318 (108)				
エマルション No. 4 固形分 34%					318 (108)		318 (108)
エマルション No. 5 固形分 34%						294 (100)	
顔料分散ペースト 固形分 55%	49.8 (6.3)	49.8 (6.3)	49.8 (6.3)		49.8 (6.3)	49.8 (6.3)	
脱イオン水	203.7	203.7	203.7	222	203.7	187.7	222
20% 塗料	571.5 (114.3)	571.5 (114.3)	571.5 (114.3)	540 (108)	571.5 (114.3)	531.5 (106.3)	540 (108)

## 【0080】

水性の中塗り塗料:

WP-300T (関西ペイント社製、商品名、水性中塗り塗料) を用いた。

## 【0081】

製造例 11 水性の上塗り塗料の製造例

アクリル樹脂 (水酸基価 60 mg KOH/g、酸価 35 mg KOH/g、数平均分子量 6,000) 70部、ブチルエーテル化メラミン 30部、中和剤としてジメチルエタノールアミンを使用し、JR-806 (テイカ株式会社製、商品名、酸化チタン) 60部を混合し、水性の上塗り塗料を得た。

## 【0082】

被塗物:

被塗物として、パルボンド#3020 (日本パーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤) で化成処理した冷延鋼板 (70×150×0.8 mm) を用いた。

## 【0083】

実施例 5

カチオン電着塗料 No. 1 の膜厚 20  $\mu$ m となるように塗装した。水洗後、80℃-10 分のプレヒートを行い、120 W/cm のメタルハライドランプで 2000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して (10 秒間) 光硬化し、さらに 140℃-10 分で加熱し、硬化単独塗膜を得た。

## 【0084】

実施例 6~8

カチオン電着塗料 No. 1 の代わりに、カチオン電着塗料 No. 2~No. 4 を用い、表 3 の条件にて硬化単独塗膜を得た。

## 【0085】

実施例 9

カチオン電着塗料 No. 1 の膜厚 20  $\mu$ m となるように塗装した。水洗後、100℃-5 分のプレヒートを行い、120 W/cm のメタルハライドランプで 2000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して (10 秒間) 光硬化し、水性の中塗り塗料 WP-300T を 35  $\mu$ m

m、製造例 11 で得た水性の上塗り塗料を  $35\ \mu\text{m}$  塗装して、 $140^\circ\text{C}-20$  分で加熱して 3 層からなる硬化複層塗膜を得た。

【0086】

比較例 4

カチオン電着塗料 No. 1 の膜厚  $20\ \mu\text{m}$  となるように塗装した。水洗後、光照射を行うことなく、 $140^\circ\text{C}-10$  分で加熱し硬化単独塗膜を得た。

【0087】

比較例 5

カチオン電着塗料 No. 5 の膜厚  $20\ \mu\text{m}$  となるように塗装した。水洗後、光照射を行うことなく、 $140^\circ\text{C}-10$  分で加熱し硬化単独塗膜を得た。

【0088】

比較例 6

カチオン電着塗料 No. 5 の膜厚  $20\ \mu\text{m}$  となるように塗装した。水洗後、光照射を行うことなく、 $170^\circ\text{C}-20$  分で加熱し硬化単独塗膜を得た。

【0089】

比較例 7

カチオン電着塗料 No. 6 の膜厚  $20\ \mu\text{m}$  となるように塗装した。水洗後、光照射を行うことなく、 $170^\circ\text{C}-20$  分で加熱し硬化単独塗膜を得た。

【0090】

比較例 8

カチオン電着塗料 No. 7 の膜厚  $20\ \mu\text{m}$  となるように塗装した。水洗後、光照射を行うことなく、 $170^\circ\text{C}-20$  分で加熱し硬化単独塗膜を得た。

【0091】

比較例 9

カチオン電着塗料 No. 1 の膜厚  $20\ \mu\text{m}$  となるように塗装した。水洗後、 $100^\circ\text{C}-5$  分のプレヒートを行い、光照射を行うことなく、水性の中塗り塗料 WP-300T を  $35\ \mu\text{m}$ 、製造例 11 で得た水性の上塗り塗料を  $35\ \mu\text{m}$  塗装し、次に  $140^\circ\text{C}-20$  分で加熱して 3 層からなる硬化複層単独塗膜を得た。

【0092】

比較例 10

カチオン電着塗料 No. 6 を用いる以外は、比較例 9 と同様の操作にて 3 層からなる硬化複層塗膜を得た。

【0093】

表 3 に実施例 5～9 および、比較例 4～10 の単独塗膜または複層塗膜の形成方法を示す。

【0094】

【表3】

表3

工程	塗膜	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
		単独膜	←	←	クリヤ塗膜	複層膜	単独膜	←	←	←	クリヤ塗膜	複層膜	複層膜
工程1	カチオン電着塗料 (種類)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.1	No.1	No.5	No.5	No.6	No.7	No.1	No.6
	ブレイト	°C	80°C	←	←	100°C	なし	←	←	←	←	100°C	←
		時間	10分	←	←	5分	なし	←	←	←	←	5分	←
		W/cm	120	←	←	←	なし	←	←	←	←	←	←
工程2	光硬化	mJ/cm <sup>2</sup>	2000	←	←	←	なし	←	←	←	←	←	←
		照射時間	10秒	←	←	←	なし	←	←	←	←	←	←
		°C	140°C	←	←	なし	140°C	←	170°C	170°C	←	なし	←
	加熱	時間	10分	←	←	なし	10分	←	20分	20分	←	なし	←
工程3	中塗り塗料 (膜厚)					35μm						35μm	←
	上塗り塗料 (膜厚)					35μm						35μm	←
工程4	加熱	°C				140°C						140°C	←
		時間				20分						20分	←

実施例5～8、及び比較例4～8で得られた電着単独塗膜性能を表4に示す。

【0095】

【表 4】

表 4

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
電着	95	96	96	98	58	72	87	94	87
単独	4.4	4.5	5.6	6.2	5.5	5.7	6.4	8.6	9.1
塗膜	2.1	2.1	2.4	2.9	6.3	5.9	3.2	2.1	4.8
	ゲル分率 % (注 4)								
	加熱減量 (注 5)								
	防食性 mm (注 6)								

## 【0096】

(注 4) ゲル分率: 次の1)~3)に従ってゲル分率を測定した。

- 1). 試験板の重量を測定する。
- 2). 20  $\mu$ m電着塗装し、硬化塗膜の重量を測定する。
- 3). 各試験板をアセトン(20℃) - 24時間浸漬し、室温で乾燥後重量を測定する。それぞれの重量から式(1)からゲル分率を求めた。高いほど硬化性が良好。式(1)から加熱減量を求めた。

$$\text{ゲル分率} = ((3) - (1)) / ((2) - (1)) \times 100 \quad \text{式(1)}$$

## 【0097】

(注 5) 加熱減量:

- 1). あらかじめ試験板の重量を測定する。

2). 20  $\mu$ m電着塗装し、105℃-3時間乾燥機に入れて、取り出し放冷した後、[塗膜+試験板]の重量を測定する。

3). 実施例5~7、及び比較例4~6の単独塗膜形成方法で塗膜を硬化させ、そののち[塗膜+試験板]の重量を測定する。式(2)から加熱減量を求めた。

$$\text{加熱減量 (\%)} = ((2)-(3)) / ((2)-(1)) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

【0098】

(注6) 防食性: 単独塗膜の塗板を用いて、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これをJIS Z-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって以下の基準で評価した。

【0099】

実施例9、及び比較例9、比較例10で得られた複層塗膜性能を表5に示す。

【0100】

【表5】

表5

		実施例9	比較例9	比較例10
複層	鏡面反射率 (注7)	91	60	65
塗膜	耐水性 (注8)	○	×	×

【0101】

(注7) 鏡面反射率: 複層塗膜の塗板を用いて、JIS K-5400にもとづく60度鏡面光沢度を測定した。

【0102】

(注8) 耐水性: 50℃のプリスターボックスに上塗りまで塗装された塗板を入れ、240時間後に取り出す。そののち2時間室温で乾燥した後、2mm角のゴバン目を切った。次に、ビニールテープを張り付け、剥離後の残存した個数を数えた。

○: 100/100個残存

△: 90~99/100個の範囲

×: 90個未満/100個

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明は、自動車塗装に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 省工程をはじめ、生産コスト最適化、環境対策などを考慮したカチオン性塗料組成物、該組成物を使用する単独電着塗膜または複層塗膜の形成方法の提供。

【解決手段】 不飽和基変性カチオン性エポキシ樹脂（A）、ブロック化ポリイソシアネート架橋剤（B）、光重合開始剤（C）、好ましくは、さらに重合性不飽和基含有化合物（D）を含有するカチオン性塗料組成物；該カチオン性塗料組成物としてカチオン電着塗料を使用する単独塗膜形成方法；及び該カチオン性塗料組成物、水性中塗り塗料及び／又は上塗り塗料を使用する複層塗膜形成方法を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 9 9 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 4 0 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号

氏 名

関西ペイント株式会社